

塩素酸諸塩の製造と応用

野 崎 弘 ・ 藤 代 光 雄

1. 総 論

序説 塩素酸塩とは HClO_3 の塩のことであるが、表題のそれは広く HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 を意味するものとする。これらの酸の諸塩類の製造ならびに応用に関するもので、近年の新研究をここに集録し各製造工業家の参考に供しようとするものである。

さてこれらの諸塩類は亜塩素酸ナトリウム NaClO_2 をのぞけば、いずれも化学の歴史が始まると同時の古くから製造されて今日に至っているもので、研究にはほとんど新鮮味は見出し得ないようにも思える。

エネルギーは原子力時代に、飛行時間の短縮にはロケット時代になろうとしている今日、これらを研究したまじくこれを叙述することは時代おくれの感をいだかせないでもない。

しかしよく考えてみると決してそうばかりでもない。原子力時代といえども人間が米を食うことに変わりないと同じく、これら塩素酸塩の諸製品は基礎工業材料としてやはり有用であり生産されなければならぬものである。それらの製造ならびに応用研究の歴史は古いけれども問題は幾多残されておるものであり、またそのむずかしさの点で日常世間で騒がれている諸問題となら異なるものではない。

塩素酸の概観 広義の塩素酸はすべて塩素酸化物の酸である。第 1 表に各塩素酸と塩素酸化物の構造との関係を示した。この表から塩素酸化物から酸を作るに、

第 1 表

各塩素酸	構 造	酸 化 物 構 造
HClO	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	$\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$
HClO_2	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$	$\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$
HClO_3	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$	$\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$
HClO_4	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$	$\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$
HClO_5	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$	$\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$

HClO_2 だけが還元操作が 1 箇所必要なことがわかる。その他の酸は酸化物を単に水と加水分解させるだけでよい。塩素原子 Cl は HClO , Cl_2O では 1 価, HClO_2 では 3 価, ClO_2 では 4 価, HClO_3 , Cl_2O_5 が 5 価, HClO_4 その他が 7 価である。

塩素は原子量 35.457 の周期律第 17 番目の原子である。外核電子は K 殻 2, L 殻 2.6, M 殻 2.5 となっている。これに電子を 1 つ加えると Cl^- となってアルゴン型電子構造と同じくなる。上述のように塩素原子が最高原子価が 7 価にもなることからみて、このときは M 殻の電子 7 個を総動員して、酸素となんらかの結合状態を作っているものとみなされる。

M 殻各電子の磁気能率の中和を考えれば Cl の原子価は 1, 3, 5, 7 となるべきである。したがって ClO_2 の Cl が 4 価であるということは、磁気能率が中和されていないことになり、その化合物の安定性がはなはだしく悪いことが想像される。実際にも ClO_2 は爆発性の危険物とされている。

電解の陽極酸化では、塩素イオンが酸化されて種々の塩素酸化物ができ、これが水に投じて各塩素酸ができるとみなされる。このときも陽極で ClO_2 なる酸化物は上述の理由からできそうもない。陽極酸化物としてできるのは Cl_2O , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 ……したがって酸としては HClO , HClO_3 , HClO_4 ……が生成され、 HClO_2 は生成しない。また実際に ClO_2 が電解で生成することが確認されたことがないのも以上の考え方の正しさを示すものである。すなわち塩素イオン Cl^- が電解の陽極酸化をうけるということは、塩素の酸化物ができるということである。このことは塩素酸塩の製造ならびに応用上重要な基本概念である。

この考え方が塩素酸ナトリウムの製造などで誤まられていることは、次節に見られるとおりでである。

なお ClO_2^- 塩がもし電解でできるとすれば、それは陽極でなく陰極であることが以上の構造からもわかる。 ClO_2 塩を陰極で還元すればよい。一方 NaClO_3 の電解製造などでは陽極反応で NaClO_2 の生成過程は考慮する必要がない。

製造と応用 塩素酸諸塩を網羅してその製造、性質用途を記載することは化学辞書的色彩となり興味がうすくなる。筆者等の研究を主にして述べよう。研究の主な対象は、 NaClO_3 の電解と塩基性次亜塩素酸マグネシウムである。この 2 者については項目を改めて詳述する。その他については、塩素酸塩に共通的な事項または主だった事項を拾いあげてゆくことにとどめる。

一般に塩素酸諸塩は酸化剤または漂白剤に使用される。酸化剤には爆薬、漂白剤には消毒殺菌が含まれる。応用ははなはだ広いものである。NH₄ClO₄ はダイナマイトに代る優れた爆薬主剤である。KClO₃ や KClO₄ はロケットの固体燃料の酸素供給源ともなる。NaClO₃ は強力な殺草剤としても使われる。これらの諸用途の中で爆薬と漂白剤としての用途が工業規模として最も大きいものである。

それから面白いことには、これらの化合物が案外有機物と縁が深いことである。用途として規模の大きい漂白作用はそもそも有機物に対する化学作用である。綿布、紙、パルプが代表的なものである。そのほか石鹼、グリース、アルギン酸、油脂類、小麦粉、砂糖と応用は広い。すべて人間生活の衣食住に関する諸材料を純白にすることに役立つ。これによって人に清浄感をあたえている。漂白剤は文化生活と深い関係があるということが出来る。

漂白作用だけでなく、有機の各種反応の酸化剤として塩素酸化合物が相当用いられている。たとえばクロロヒドリン系有機化合物の製造には HOCl が用いられ (例 HClO + CH₂:CH₂ → CH₂ClCH₂OH), この反応だけでも Cl₂ の量に換算して、米国だけで年 10 万 t に及ぶともいわれる。

漂白剤として以前は隆盛であった漂白粉 (クロルカーキ) は現在は生産が非常に減少している。それに代って NaClO の濃厚液が盛んに使用されるようになった。これらは電解法でなくすべて化学法で作られている。ロケット推進剤ヒドラゼンを作る反応 (NaClO + 2NH₃ → NaCl + N₂H₄ + H₂O) にも NaClO が使用される。NaClO の需要はますます増加する傾向にある。

NaClO₂ についてはすでに多くの解説⁽¹⁾がある故ここには詳細を略す。戦後米国の Mathieson Alkali 社から Textone という名で売り出されて、にわかには注目をひいたものである。主として繊維、パルプの漂白に用いられ、その際被漂白物のアルデヒドグループだけを酸化して生地をいためない長所があるとされている。

最後に酸化剤および漂白剤の使用にはそれに加える安定剤の問題がある。例えば NaClO 液に Co, Ni, Cu, Fe の酸化物または水酸化物があるとその分解が非常に早められる。故にこれらの重金属はアルカリによって極力除去される。これに対して K₂C₂O₇ が 0.01~0.1% 含まれると液は安定化する。その他 Na₃PO₄ · 5H₂O を共存させると同様の効果がある。その他それぞれ安定剤が研究されている。安定剤は実用上重要であるが、その学術的究明はいまだ不十分である。この方面の開拓が望まれる。

2. 塩素酸ナトリウムの電解製造

序説 塩素酸塩の重要化合物 KClO₃, KClO₄, NH₄ClO₃ などはすべて NaClO₃ が中間原料である。NaClO₂ を作るにも NaClO₃ が使われる。このように NaClO₃ の製造はこれら諸製品の中心をなしている。

食塩を 240~250 g/l を含む飽和に近い溶液に、Na₂Cr₂O₇ 2~3 g/l 割合で含ませ、塩酸を少量ずつ加えて液を微酸性に保ちながら電解し液中に NaClO₃ を作らせる。陽極は黒鉛、または磁性酸化鉄電極を使用する。陰極はすべて軟鋼鉄である。米国では陽極にもっぱら黒鉛を使用している。黒鉛を使ったときの電解温度は 35~40°C, 磁鉄極では 70~80°C である。

この電解で残されている問題は陽極材質に関するものである。これによって電流効率は大きく支配される。前述の黒鉛、磁鉄極のほかにはわが国では過酸化鉛極の製造研究がある。⁽²⁾

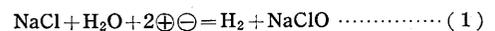
電極材質には材質特有の酸素過電圧の特性、不溶解性 (耐消耗性)、機械的強度など種々なる要求がある。この中で電解反応と最も関係の深いのが過電圧特性である。

ところが現在の製造論は、材質の影響の実験事実と必ずしも一貫性がみられないものがある。これに対する筆者の研究を次に述べる。

製造論 そもそも、塩素酸ナトリウムの工業的製造法の裏づけとなる現在行き直っている製造理論は、いまだ半世紀前のドイツの電気化学者 Foerster と Müller の研究にもとづいている。Foerster と Müller (今後 FM とする) よりさかのぼって 1800 年代にも FM 説とは別な見解が多数発表されている。これらはみな当時のご二人の学説でとき伏せられたかたちとなって現在に至っている。日本でも同様である。

この FM 説を概略述べると次の如くである。

まず塩素イオン Cl⁻ が陽極で放電して塩素が析出する 2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻, 塩素は水に溶解して次の平衡関係がなりたつ Cl₂ + H₂O ⇌ HClO + HCl 陰極では 2Na⁺ + 2e⁻ → 2Na, 2Na + H₂O = H₂ + 2NaOH によってアルカリができる。両極合わせてまず次式となる

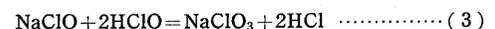


上式は 2 ファラデーの通電によって液中に NaClO 1 モルができることを示している。

これから ClO₃ ができるには 2 つの道がある。1 つは ClO⁻ が放電する場合で次式である。



上式は 18 ファラデーから 12 ファラデーをクロレートとして固定している。故に酸化効率は $\frac{12}{18} \times 100 = 66.7$ % となる式である。も 1 つのクロレート生成は次式によるものであるとする。



上式に必要な HClO は塩酸を加えることによって液中で作られる。これによって ClO^- が少なくなり、(2)の放電がなければ酸化効率は 100%にもなるとする。以上が F M 説である。

この F M 説をたしかめるために、電極材質、電解酸化効率、浴組成 (NaClO, HClO)、塩酸添加、塩素の発生などの間の関係を多数の実験によって求めた。(2) 実験結果によれば、F M 説では事実を満足に説明し得ないことを示している。その第 1 は電極の材質の影響である。浴組成が一定でも酸化効率、塩素の発生は材質によって異なる。このことは F M 説にはなんらとり入れていない。第 2 は浴組成の電流効率におよぼす影響である。実験では、温度、電流密度、浴の PH、電極などの電解条件が一定であれば、浴中の NaClO の濃度は電流効率にほとんど無関係である。(2) このことは F M 説の (2) に反するものである。第 3 の理由はクロム塩の作用を F M 説が説明し得ないことである。これは陽極酸化にも関係があることが認められている。(4)

要するに第 1, 2, 3 の反証は F M 説がクロレート生成の電極反応をほとんど考慮していないことを示すものとしてよい。したがって F M 説では電解の重要現象に立入ることはできない結果となっている。これは F M 説ではその理論の出発点でありにも HOCl の化学作用にとらわれすぎたことと、 Cl_2 によるクロレートの化学的製造法からくる先入観念があったためである。

塩素酸塩電解とは要するに



を行わせることである。この電解反応を行わせるとき、液を微酸性で行えば、電極材質、電流密度その他の条件にもよるが電流効率は大きい場合 85% 以上の好成績をうる。液を微酸性にしないと、電解の酸化効率はどんどん下ってゆく。すなわち陽極では酸素の発生による電流の損失が大きくなる。これに塩酸を加えると電流効率は一般に回復する。この回復の原因を F M 説では上述の (2) が少なくなったからだとして説明するほかないが、NaClO の濃度の大小と酸化効率との関係にはこのようなことは認められない。塩酸を加えることによって (3) がすみやかに行われるから酸化効率がよくなるのであるとすることはますます理論を混乱させるだけである。(3) と酸化効率の増加とは原則として無関係であるからである。酸化効率の増加は、酸素放出の電極反応が減少したことであるが、(2) でないとすれば F M 説では説明不可能である。

酸素放出の減少をきたしたのは、塩酸添加によって溶液の PH の変化があり、これによって電極表面状態に変化を与え、これが電極電位ならびに電極反応の種類と分量に変化をあたえたのである。(3) の HClO が電極反応に関与するかも知れない。しかし (3) が直ちに酸化効率をあげることにはならない。

次に F M 説では電解の第 1 行程で塩素が発生するとするのがよくない。もしそうであるならば、電解酸化効率と塩素の発生とはなんらかの関係があつてしかるべきである。また塩素の発生と ClO , ClO_3 の生成とが平行しそうなものである。事実はそのようには認められない。(2) よって塩素の析出そのものが直ちに ClO , ClO_3 の生成に寄与するものではない。

Cl_2 の発生、 ClO , ClO_3 の生成、 O_2 の発生とそれぞれ別個の電極反応と考えるべきである。事実がそのように示している。

要するにクロレート電解では塩素イオンの放電が第 1 次主反応ではない。

元来塩素が一次的に析出するとしたのは、アルカリに塩素を吸わせるクロレート製造の化学法にもとづいて考え出されたものである。たまたまこの化学法では、塩素が酸化剤であるため酸化するものと酸化されるものとが塩素の同一元素である。電解法では酸化されるものは塩素であっても酸化剤は同じ元素である必要がない。

塩素イオン以外の電解酸化の例を見るとよく理解できる。NaCN から NaCNO, K_2MnO_4 から KMnO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ から $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ と、これらの類似からすれば、 Cl^- が酸素による酸化をうけて ClO^- , ClO_3^- になるのである。さらに ClO_4^- にもなりうる。このようなことは塩素酸塩のみならず、 KBrO_3 , KIO_3 などすべてハロゲン酸塩にあてはまることである。後者の電解製造で、 Br_2 や I_2 がまず出てこれが水と作用して生成されてゆくことは到底考えられない。もしそうであるならば電解液は Br_2 や I_2 によってなんらかの着色が認められねばならぬがそのようなことはない。

要するに ClO^- , ClO_3^- の電解生成の主電解反応は Cl^- を酸化させることである。析出した Cl_2 が水と作用するのではなく、水の中の酸素が塩素イオンを酸化するのである。

それではいかにして、液が酸性になれば ClO_3^- がよくできるかの説明が要求される。

その原因は 2 つ見出される。1 つは電極反応そのものが容易になるためであり、も 1 つは電極材質の酸素過電圧の変化である。

まず前者の原因を検討する。なるほど前に (3) の反応そのものが電解酸化効率をよくする原因にはならぬことを述べたが、電極反応を種々検討した結果では (3) の中の HClO が ClO_3^- 生成の電極反応にあずかるものとの結論となった。化学反応ではなく、電極反応である。式は次の如くなる。



ClO , ClO_3 , Cl_2 , O_2 ができる電極反応電位を Lewis や Latimer(6) の値を用いて求め、標準水素電極を基準にしてあらわしたものが第 2 表の ϵ_4 である。これで見

第 2 表 各種電極反応の ϵ_h

電 極 反 応	ϵ_h (ボルト)
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{ClO}^-$	1.76
$(\text{Cl}_2)_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{HClO}$	1.59
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow \text{H}^+ + \text{HClO}$	1.49
$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\oplus \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	1.45
$\text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\oplus \rightarrow 5\text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	1.43
$2\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow \text{ClO}_3^- + 4\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1.36
$2\text{Cl}^- + 2\oplus \rightarrow (\text{Cl}_2)_{\text{g}}$	1.35
$2\text{Cl}^- (\text{NaCl飽和}) + 2\oplus \rightarrow (\text{Cl}_2)_{\text{g}}$	1.31
$\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\oplus \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	1.30
$2\text{H}_2\text{O} + 4\oplus \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	1.23
$\text{Cl}^- + \text{OH}^- + 2\oplus \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	1.08
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- + 2\oplus \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$2\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HCl}$	0.822
$2\text{H}_2\text{O} + 4\oplus \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7}\text{mol/l})$	0.815
$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- + 6\oplus \rightarrow \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0.62
$\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\oplus \rightarrow 2\text{HClO}_3 + 4\text{HCl} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	0.505
$\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- + 4\oplus \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.46
$2\text{ClO}^- + \text{OH}^- + 2\oplus \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{HCl}$	0.408
$4\text{OH}^- + 4\oplus \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.401
$3\text{ClO}^- + 6\text{OH}^- + 6\oplus \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0.309
$2\text{H}^+ + 2\ominus \rightarrow \text{H}_2$	0
$2\text{H}^+ (10^{-7}\text{mol/l}) + 2\ominus \rightarrow \text{H}_2$	-0.415

ると(4)の ϵ_h は 1.36 ボルトでエネルギー的にかなり低く ClO_3^- ができることがわかる。エネルギーが低く(4)が行われれば ClO_3^- の生成には有利である。してみると HClO がやはり電流効率をよくするのに役立っているように見える。けれども電極電位が低いというだけでは直ちに電流効率の上昇を説明し得ない。たとえばアルカリ性で ClO^- を含む式が同様にかつ第2表によれば 0.408 ボルトで ClO_3^- を作りうるからである。故に(4)が実際に反応として進行しても電解の酸化効率を上げている原因は別にあることになる。それは微酸性となって酸素析出の平衡電位が高くなったためである。これによって酸素の発生がおさえられ、その電位に到達する以前に Cl^- から ClO^- への酸化、および(4)によって HClO から HClO_3^- へと酸化が進むものとみられる。

酸性にしたため酸素析出の電位が高くなり、その電位以下で ClO^- 、 ClO_3^- の生成が進行する。前述の第2の原因が加われればその生成は一層容易となる。すなわち微酸性にしたことによって、電極の酸素過電圧が大きくなればますます酸素の発生はおさえられ ClO^- 、 ClO_3^- の生成に有利となる。もしアルカリ性でも酸素過電圧の大きい材質があれば、酸化効率を落すことなくクロレートは生成せしめうる。

要するに浴組成を調節することも、電極材質を選ぶことも、また温度を調節することもみな酸素析出をおさえることに帰着する。

塩素の発生も酸素の発生と同様に考えればよい。塩素は発生させてはならない。あまり液の酸性が強くなれば当然塩素の発生に至る。塩素過電圧の影響も考えられ、この過電圧は大きいほどよい。塩素も発生しない、酸素

も発生し得ない、浴組成と電位で電解を行うのがクロレート生成の理想である。

次にクロレート生成の電極反応は Cl^- から一挙に ClO_3^- になるか、または段階的に ClO^- をへて ClO_3^- になるかの問題がある。これは実験的にも2段階であることが容易に証明しうる。すなわち電解液を電解開始と共に時々刻々 ClO^- と ClO_3^- との割合を分析してゆくことによってこのことがわかる。 ClO^- がはじめてできて、それから ClO_3^- ができてゆくのであって、一挙に ClO_3^- が生ずるのではない。

このことは電極反応の理論上からもそうであろうと推定できる。電極反応として多数の分子、原子、電子が一度にあずかるようなものは起り難い。

要旨 塩素酸塩電解の第1次反応は塩素の析出ではない。第1段階は酸素析出にならぬような電極電位のもとに Cl^- を酸化して ClO^- とすることである。塩酸を加えて液を微酸性にすることは、酸素析出電位を上げかつ浴中に生じた HClO によって $2\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\oplus \rightarrow \text{HClO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{HCl}$ なる電極反応によってクロレートを生成せしめるためである。液の酸性の強さは塩素の発生に至らしめてはならない。 ClO_3^- は Cl^- より一挙に電解で生成しない。 ClO^- の段階をへるものである。与えられた電極材質を用い、塩素を発生させず、酸素も発生させないように電解温度、電流密度、浴組成を調節するのがクロレート電解の要点である。

3. マグネシウム漂白粉

序 説 マグネシウム漂白粉についてはすでに本誌に報告したことがある。(5) それ故これとなるべく重複しないようその後の研究結果を述べる。特にマグネシウム漂白粉の研究からみた従来の漂白粉論を再検討してみよう。元来マグネシウム漂白粉なる名前は従来のカルシウム漂白粉から貰ったものである。その漂白粉の研究には古い歴史があるにもかかわらず不明瞭なるものが残されている。この不明瞭な点を極めて明瞭になったマグネシウム漂白粉の研究から解析してみようとするのである。

生成と化学組成 マグネシウム漂白粉は塩化マグネシウム溶液を隔膜なしで電気分解するとき陰極付近にできる水に難溶性の白色粉体である。またこの化合物は、塩化マグネシウムと次亜塩素酸ナトリウム溶液とを混合する化学法でも作られる。この化学法はあとでわかったが始めは苦汁を電気分解して塩素酸塩を生ぜしめようとしたとき、このマグネシウム漂白粉の沈澱に遭遇した。ところが、すでにこの化合物については古く 1888 年 C. F. Cross によって報告されたものであり、また 1915~1920 年にかけてドイツ、スイス、オーストリアの化学会社がこの製造法について特許をとっているものであった。しかし化学組成は定められないまま今日に至った。

筆者らはそこではじめに化学成分を求めた。

化学分析、熱分解分析によって、マグネシウム漂白粉は $Mg \begin{matrix} ClO \\ OH \end{matrix} \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$ なる化学式をもつことが示された。組成が明確になれば、その製造法、性質などはおのずから明らかとなってきた。この組成でもわかるように塩化物塩素が含まれていないことが注目される。

次に参考までに分析法を示す。

分析 有効塩素の測定は沃度法いわゆる Wagner 氏法による。試料 0.1 g を正確にとり、これに蒸留水を 25 cc 10% 沃度加里 10 cc を加え、酢酸 (1:1) を 2 cc 加えると沃度を遊離して液が着色する。これを $\frac{N}{10}$ ナオ硫酸ソーダを用いて滴定する。この方法は再現性があり正確である。有効塩素の%は、慣例上 ClO を 2Cl とし て計算した値で試料 J 数を, w, $\frac{N}{10}$ ナオ硫酸ソーダ cc 数を a とすれば

$$\text{有効塩素\%} = 0.3546 \times \frac{a}{w}$$

上式の化学組成で完全に純粋のものであれば有効塩素は 41.86%となる。分子量 169.136, Mg分=28.76%, H₂O分=10.65%, MgO分=47.67%である。

性質 純白、さらさらした結晶体である。吸湿性は全くない。水に対する溶解度は常温で 0.02% 程度で難溶塩といてよい。このような難溶性は HClO の酸と水酸化物との複塩による塩基性塩のもつ一般的性質であるが、マグネシウム漂白粉もその一部類として理解されるものである。たとえば Cl, NO₃, SO₄ のような酸基によって置き換える 1つ以上の水酸基を含む多塩基塩がその水酸基を酸で部分的に置き換えているようなものが塩基性塩である。第 3表にその例を示す。その他、例をあげようとするれば多数あげうる。

第 3 表 塩基性塩の諸例

塩 基	塩 基 性 塩	通 常 塩
Mg(OH) ₂	$Mg \begin{matrix} OH \\ ClO \end{matrix} \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$	MgCl ₂
Sb(OH) ₃	SbOCl	SbCl ₃
Ca(OH) ₂	Ca(NO ₃) ₂ ·Ca(OH) ₂ ·2H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂
Cu(OH) ₂	3CuO·CuCl ₂ ·3H ₂ O	CuCl ₂
Cu(OH) ₂	3CuO·Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂
Cu(OH) ₂	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	CuCO ₃
Pb(OH) ₂	$Pb \begin{matrix} OH \\ CH_3COO \end{matrix} \cdot Pb \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}$	Pb(CH ₃ COO) ₂
Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂ ·Zn(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂
Al(OH) ₃	2Al(OH) ₃ ·KAl(SO ₄) ₂	KAl(SO ₄) ₂
Co(OH) ₂	3Co(OH) ₂ ·CoCO ₃	CoCO ₃

ここで興味あることが 1つある。それは塩基性塩が結晶水をもつときの例である。結晶水をすべて式の中に入れて書くと、化合物は酸と塩基だけの複塩としてあらわすことができる。たとえば第 4表に示す如くである。

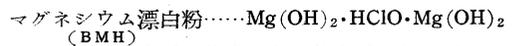
第 4表を見ると、このようなあらわし方をすると塩基

第 4 表 結晶水を含む塩基性塩

塩 基 性 塩	酸 と 塩 基 の 複 塩
$Mg \begin{matrix} OH \\ ClO \end{matrix} \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$	2Mg(OH) ₂ ·HClO
Ca(NO ₃) ₂ ·Ca(OH) ₂ ·2H ₂ O	2Ca(OH) ₂ ·2HNO ₃
3CuO·CuCl ₂ ·3H ₂ O	2Cu(OH) ₂ ·2CuO·2HCl
3CuO·Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	2Cu(OH) ₂ ·2CuO·2HNO ₃

性塩の中の結晶水には余分のものが出てこない。この規則にはほとんど例外が見当たらない。例外があってもそのときは化学式に精密な検討を要する如きものである。マグネシウム漂白粉も正しくこの規則にあてはまる。元來結晶水は付着水と混同したり、水酸化物から水が出てきたりしてその定量は困難なことが多い。当研究ではマグネシウム漂白粉は、1水塩として求められた。これは以上の規則にあてはまり、その正しさが示されている。

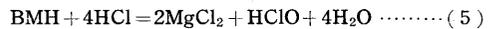
また一方マグネシウム漂白粉は上述の形式から Mg(OH)₂ の 2分子が 1分子の HClO を伴ったものと解釈できる。よって前掲の式よりは次式の方が性質や構造をよくあらわしているとみられる。



(BMH)
マグネシウム漂白粉の化学式を今後上式の如く書くこととし、塩基性次亜塩素酸マグネシウム Basic Magnesium Hypochlorite の頭文字をとってその名を BMH と略称することにする。

BMH は酸に対しては、カルシウム漂白粉と同様直ちに分解して漂白力、殺菌力を示す。

塩酸に対して、は次式の如く分解する。



このとき上式の HClO はガスとして激しく発生する。

応用 マグネシウム漂白粉は、1926年頃ドイツで商品名 Magnocid として脱臭または消毒液用に売出されたものである。Magnocid を溶液の底部に沈ませておけば、その液は活性塩素を 0.06% 含むものができる。これを外科用消毒液として使用しうる。創口につけても刺戟痛がない。なおこの液に重炭酸ソーダ、または重炭酸加里を加えておくこと安定持続性の次亜塩素酸溶液が得られる。

浄水剤および繊維の漂白力試験の詳細は原報告⁽⁶⁾にゆずることとする。浄水剤としては農村および漁村のように井戸水を飲料水として使用しているところでは、これを錠剤として投入しておけば非常に効果的である。吸湿性のない粗粒の粉体である故取扱いも簡便である。

繊維類の漂白も適当な使用条件(PH, 温度, 処理時間)により、繊維の強度を害さずに目的を達しうる。従来の漂白粉よりよいことは、従来品は漂白操作で不溶性の石灰乳がどうしても繊維に付着残存する。これが染色に悪い影響がある。マグネシウム漂白粉では不溶性分がないのでこの点都合である。

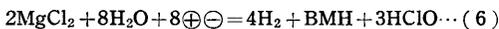
その他日常生活の食住の方を清潔、快適にするには大

いに役立つものがある。製品が広くゆきわたって使い馴れば、今後大いに利用されるものと思われる。夏季には冷蔵庫の中にも、とかくかび菌類が繁殖する。マグネシウム漂白粉塊を少量片隅におけば菌類の繁殖はとまって常に清潔に保ちうる。この原稿をかいている現在冬であるが、餅を貯蔵する水の中にBMH塊を1つ入れておけば、水の中は常に清浄である。これを入れておかないと水は腐敗してくる。もちろん食品に不快臭は全くつかない。

一般には生鮮食品を貯蔵したり、家屋内を清潔に保つには効果がある。つまり食住の不潔、不快を取去る上に便利な薬剤である。ひろく使われるとすればこの方面であらうか。

陶磁器類、アルマイト製品などについて頑固な油、垢とこのBMHを接触せしめておくときれいにこれをぬぐいとる作用もある。

製造法 電解法は、塩化マグネシウムの水溶液を丁度塩素酸ナトリウムの電解の要領で通電すればよい。塩化マグネシウムの濃度は20%前後がよい。陰極は鉄板(4~5 A/dm²の電流密度)、陽極は黒鉛(5~6 A/dm²)、磁鉄極(3~4 A/dm²)、過酸化鉛極(10~20 A/dm²)いずれでもよい。マグネシウム漂白粉は陰極表面付近に沈澱として生ずる。電解反応式でかくと次の如くなる。これは非常に数多くの実験結果得られたものである。



上式に必要な電気量に注意を要する。8ファラデーを用いて、マグネシウム漂白粉としては2ファラデーしか固定されないことになる。残りの6ファラデーは液中に有効酸素として存在することになる。この6ファラデーの電気量を消費したHClOが液中に残るため、BMHを目的とする電解製造には大きな障害となる。HClOが液中に残されると液は微酸性となり、これが液中にClO₂を有利に作らせる原因となるからである。

この妨害作用を除去する方法はある。それは浴中にアルカリを添加する方法である。しかしこれは結局次の化学法となる。

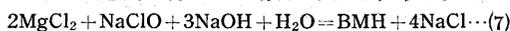
率直に言って電解法は能率的ではない。電流効率はせいぜい60%である。製造は次の化学法によるべきである。

化学法は極めて簡単である。NaClOのアルカリ性液にMgCl₂溶液を加える。そのときの反応条件を適当に調節すればよいのである。

第5表 化学法によるBMHの製造

NaClO		NaOH		MgCl ₂ ·6H ₂ O		沈澱物 g	有効塩素 %
mol/l	cc	mol/l	cc	g/l	cc		
1.26	100	1	20	200	100	1.3	40.20
0.80	100	1	30	200	100	1.4	41.51
0.58	100	1	10	200	100	2.8	39.86

第5表は多くの実験の中の1例である。詳細は別報に発表する。理想的に行われた場合の反応式は次式となる



上式と競争となるものはMg(OH)₂を生成する反応である。これをさけるには使用するアルカリ分を当量より少

な目に使用する。NaClOの濃度が0.1 mol/l以下でなければ上式により定量的に高級度品をうるができる。

カルシウム漂白粉との関係 カルシウム漂白粉は数種の製造法があるが要するに消石灰Ca(OH)₂にCl₂を作用させて得られるものである。得られる物質の化学構造は100年以前の昔から研究されているがいまだに世界的にも一定したものではない。わが国でもこの方面の研究が盛んに行われ、越智、浦野などによって、カルシウム漂白粉の組成は遊離のCa(OH)₂を伴ったCa(ClO)₂·CaCl₂·2H₂Oとされている。(7)

これをマグネシウム漂白粉の見地にたてば、Ca(ClO)₂とCa(OH)₂との塩基性塩が漂白粉の主体であり、CaCl₂は反応の付随物と見るものである。漂白粉製造上CaCl₂はどうしてもできてこれを取り除き得ない。このためあたかもこれが成分をなしているように見えるのである。これがまた吸湿性であるため一層漂白粉成分の研究を不便となつたのである。混在しているCaCl₂を化学組成の1員とすることも止むを得ないとしても、漂白粉の本質としてCa(ClO)₂とCa(OH)₂との塩基性塩を無視することはなほだよろしくない。この塩基性塩が漂白粉の主体であるとすべきである。

次に有効塩素なる言葉がよくない。カルシウム漂白粉では、なるほど加えた塩素がそのまま酸化力として戻ってくるようにみえる。すなわちClOの酸化力は2Clとなつてかえてくる。それは共存するCaCl₂から塩素がくるからである。共存するCl₂がなければ、酸化力はClOが分解した発生機の酸素である。

要するに漂白粉だけでなく、広義の塩素酸塩の酸化力はすべて有効酸素と称すべきである。

前に戻って、それではCa-漂白粉にはどのような式を与えるべきか。遊離石灰が通常20数%含まれていると言われるが、これが塩基性分である。これを考慮すれば従来の漂白粉とは

Ca(ClO)₂·Ca(OH)₂·2H₂O または結晶水を変形して、2Ca(OH)₂·2HClOが主体で、これにCaCl₂1モルが混在しているものとすべきである。

これによるとCaCl₂も含めてCa-漂白粉は分子量MW=364.21、有効塩素4Cl/MW×100=39.10%、遊離石灰分Ca(OH)₂/MW×100=20.35%、水分2H₂O/MW×100=9.87%となり以上の数字は非常によく実際の漂白粉の析結果の標準値を示している。

要旨 従来の普通漂白粉とは、その本体が2Ca(OH)₂·2HClOであつて、この中にCaCl₂1分子を含んでいるものである。(1956.1.20)

文 献

- (1) G. Holst; Ind. & Eng. Chem. **42**, 2359 (1950)
- (2) K. Miyauchi; 東大第2工学部応用化学科論文(1947)
- (3) 杉野喜一郎外; 電気化学, **16**, 123 (1948)
- (4) J. Kershaw; Elektrolytische Chlorat Industrie(1905)
- (5) 野崎弘外; 生産研究 **3**, 406 (1951)
- (6) 野崎弘外; 工化誌 **58**, 156 (1955)
- (7) 浦野三朗; 工化誌 **31**, 1038 (1936)
- (8) W. M. Latimer; Oxidation Potentials (New York, 1952)